

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-342192

(P2001-342192A)

(43) 公開日 平成13年12月11日 (2001.12.11)

(51) IntCl⁷

識別記号

F I

ターコード^{*}(参考)

C 0 7 F 5/02

C 0 7 F 5/02

D 4 H 0 1 1

A 0 1 N 55/08

A 0 1 N 55/08

4 H 0 4 8

C 0 9 D 5/16

C 0 9 D 5/16

4 J 0 3 8

7/12

7/12

Z

201/00

201/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願2000-164910(P2000-164910)

(71) 出願人 390034348

ケイ・アイ化成株式会社

静岡県磐田郡福田町塩新田浜野328

(22) 出願日

平成12年6月1日(2000.6.1)

(72) 発明者 佐野 嘉紀

静岡県磐田郡福田町塩新田浜野328 ケ

イ・アイ化成株式会社内

(72) 発明者 山野 忠成

静岡県磐田郡福田町塩新田浜野328 ケ

イ・アイ化成株式会社内

(74) 代理人 100091096

弁理士 平木 祐輔 (外2名)

最終頁に続く

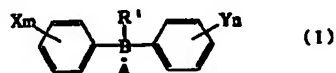
(54) 【発明の名称】 ジアリールボラン-第1級アミン錯化合物及び水中付着生物防汚剤

(57) 【要約】

【課題】 水棲生物の付着防止に有機スズ化合物と同様な卓越した効果を示し、かつ環境汚染のおそれの少ない、水中付着生物防汚剤及びその有効成分を提供すること。

【解決手段】 一般式(1)：

【化1】

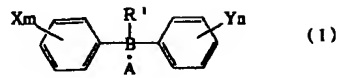


(式中、X及びYはそれぞれ独立してハロゲン、置換されたもしくは非置換の低級アルキル基、又は置換されたもしくは非置換の低級アルコキシ基であり、m及びnはそれぞれ独立して0、1、2又は3の整数であり、X及び/又はYが複数個存在する場合、X同士及び/又はY同士は同一でも異なってもよく、R¹は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン又はヒドロキシル基であり、Aは第1級アミン残基である。)で示されるジアリールボラン-アミン錯化合物、及びこれを含む水中付着生物防汚剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)：

【化1】



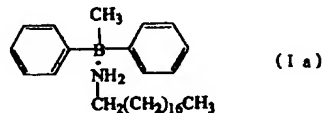
(式中、X及びYはそれぞれ独立してハロゲン、置換されたもしくは非置換の低級アルキル基、又は置換されたもしくは非置換の低級アルコキシ基であり、m及びnはそれぞれ独立して0、1、2又は3の整数であり、X及び/又はYが複数個存在する場合、X同士及び/又はY同士は同一でも異なってもよく、R¹は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン又はヒドロキシル基であり、Aは第1級アミン残基である。)で示されるジアリールボラン-アミン錯化合物。

【請求項2】 m及びnが0であり、R¹がメチル基又はエチル基である請求項1記載のジアリールボラン-アミン錯化合物。

【請求項3】 m及びnが0であり、R¹がメチル基又はエチル基であり、Aが炭素数8〜24のアルキルアミン残基である請求項1記載のジアリールボラン-アミン錯化合物。

【請求項4】 次式(1a)：

【化2】



で示されるジフェニルメチルボラン-n-オクタデシルアミンである請求項1記載のジアリールボラン-アミン錯化合物。

【請求項5】 請求項1〜4に記載のジアリールボラン-アミン錯化合物の1種又は2種以上を有効成分として含有する水中付着生物防汚剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規ジアリールボラン-アミン錯化合物、並びに水中に長期間設置される漁網、船底、ブイ、構築物、水使用設備等に塗布して長期間水棲付着生物の付着を防止する水中付着生物防汚剤(以下、単に防汚剤又は防汚塗料ともいう)としての前記化合物の用途に関する。

【0002】

【従来の技術】水中に長期間設置される養殖・定置漁網、船底、水中構築物、ブイ及び水使用設備の常時水と接触する部分にはアオサ、アオノリ、フサノリ、イギス、ユレモ、ホシミドロといった植物類、ヒドラ、イガイ、フジツボ、フサコケムシ、カサネカンザシ、ホヤといった動物類の様々な生物が付着する。これらの生物の付着は漁網においては網目閉塞による酸素欠乏から蓄養

魚の大量死を招き、流水抵抗の増大による漁網の流失を引き起こす。船底に生物が付着すると流水抵抗が増大し燃料費の浪費や安定航行の障害となる。水中構築物においても流水抵抗が増大し安定な設置に悪影響を与える。また水使用設備としては、例えば発電所の復水器や冷却水導入管、下水処理槽その他様々な水路等があるが、生物の付着繁殖により復水器では伝熱能力の低下をもたらす、水路等では死滅後脱落した生物が腐敗堆積し硫化水素が発生して設備の腐食を引き起こし、特に密閉設備ではその補修あるいは清掃作業者が時に硫化水素中毒をおこす原因となっている。

【0003】従来、これら設備の防汚剤として有機スズ化合物が使用されていたが、その毒性問題からより安全な防汚剤が求められている。有機スズ以外の防汚剤有効成分としては亜酸化銅、ジチオカルバミン酸類、イソチアゾロン類、クロロフェニルマレイミド等が古くから使用されており、近年では特開平8-295608公報、特開平8-295829公報に示されるトリフェニルボラン錯化合物が使用されている。またWO97/42823にてジアリールボラン-ピリジニオ錯化合物及びイソキノリニオ錯化合物が提案されている。

【0004】しかしながら、毒性が指摘されながらも未だに長期間の航行を課せられる国外航路の船底塗料として有機スズ化合物が使用されている現状からわかるように、有機スズ化合物に匹敵する安価で生物付着防止効果が高い防汚剤は開発されていない。このため、有機スズ化合物の使用が禁止されている適用場面では防汚剤の処理回数を増やすとか、厚塗り等の処理がなされ、防汚処理に関わる作業量が增大してその処理費用の負担も大きくなっている。更に、船底塗料においても有機スズ化合物は2003年までに世界的に使用禁止の方向となり、代替剤の登場が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安全で効力的に優れた水中付着生物防汚剤及びその有効成分を提供することであり、更に付け加えればより安価な有効成分を提供することにある。

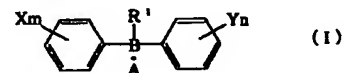
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、様々なボラン化合物について鋭意研究を行った結果、特定のジアリールボラン-第1級アミン錯化合物が防汚剤の有効成分として極めて優れた効力を示すことを突き止めた。即ち、本発明は以下の発明を包含する。

(1) 一般式(1)：

【0007】

【化3】



【0008】(式中、X及びYはそれぞれ独立してハロ

ゲン、置換されたもしくは非置換の低級アルキル基、又は置換されたもしくは非置換の低級アルコキシ基であり、 m 及び n はそれぞれ独立して0、1、2又は3の整数であり、 X 及び/又は Y が複数個存在する場合、 X 同士及び/又は Y 同士は同一でも異なってもよく、 R^1 は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン又はヒドロキシル基であり、 A は第1級アミン残基である。)で示されるジアリールボラン-アミン錯化合物。

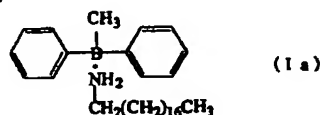
(2) m 及び n が0であり、 R^1 がメチル基又はエチル基である前記(1)に記載のジアリールボラン-アミン錯化合物。

(3) m 及び n が0であり、 R^1 がメチル基又はエチル基であり、 A が炭素数8〜24のアルキルアミン残基である前記(1)に記載のジアリールボラン-アミン錯化合物。

(4) 次式(Ia)：

【0009】

【化4】



【0010】で示されるジフェニルメチルボラン- n -オクタデシルアミンである前記(1)に記載のジアリールボラン-アミン錯化合物。

(5) 前記(1)〜(4)に記載のジアリールボラン-アミン錯化合物の1種又は2種以上を有効成分として含有する水中付着生物防汚剤。

【0011】

【発明の実施の形態】前記式(1)において X 、 Y 又は R^1 で表されるハロゲンとしては、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。 X 、 Y 又は R^1 で表される低級アルキル基とは、炭素数1〜8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基又は脂環式アルキル基をいい、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルが挙げられる。

【0012】 X 、 Y 又は R^1 で表される低級アルコキシ基とは、炭素数1〜8の直鎖もしくは分岐状のアルコキシ基又は脂環式アルコキシ基をいい、例えばメトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、イソブトキシ、 sec -ブトキシ、 t -ブトキシ、 n -ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチル、オクチル、シクロプロピルオキシ、シクロブチルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシル

ルオキシが挙げられる。

【0013】 X 又は Y で表される低級アルキル基及び低級アルコキシ基は、前記ハロゲン、前記低級アルコキシ基、ヒドロキシル基、前記低級アルキル基でモノ-もしくはジ-置換された又は非置換のアミノ基、 C_{1-6} -アルコキシ-カルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、置換された又は非置換のアリール基(例えば、フェニル、 p -メトキシフェニル、トリル、ナフチル)、アリールアルコキシ基(例えば、置換又は非置換のアリール基(例えば、フェニル、 p -メトキシフェニル、トリル、ナフチル)で置換された炭素数1〜3のアルコキシ基、例えばベンジルオキシ、フェネチルオキシ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、 p -メトキシフェニルチオ、トリルチオ、ナフチルチオ)及び複素環基(例えば、ピリジル、フリル)等から選ばれる少なくとも1つで置換されていてもよい。

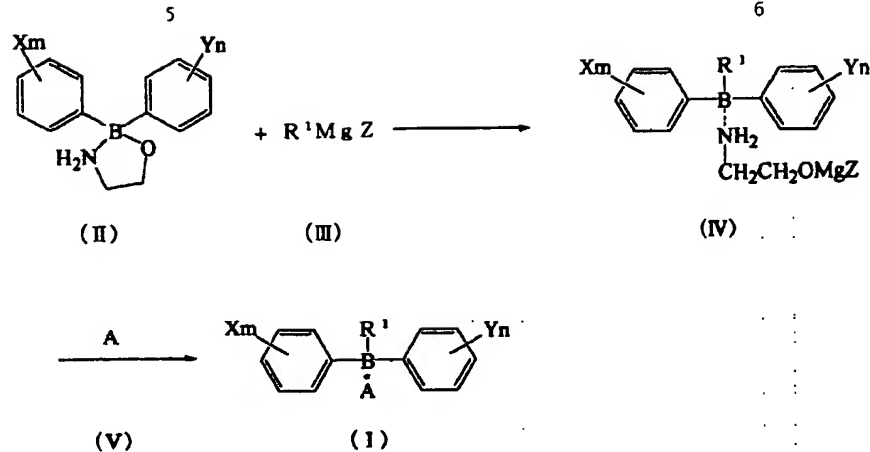
【0014】一般式(1)において A で表される第1級アミン残基を構成する第1級アミン化合物としては、例えば、炭素数3〜30、好ましくは炭素数8〜24、更に好ましくは炭素数8〜18の直鎖又は分岐状のアルキルアミン、例えば n -オクタシルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン、 n -ドデシルアミン、 n -テトラデシルアミン、 n -ヘキサデシルアミン、 n -オクタデシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-エチルヘキシルアミン、2,2-ジメチルヘキシルアミン、2,3-ジメチルヘキシルアミン；炭素数3〜30、好ましくは炭素数8〜24、更に好ましくは炭素数8〜18の、第2級又は第3級アミノ基を含有する直鎖又は分岐状のアルキルアミン、例えば3-(ジ- n -ブチルアミノ)プロピルアミン；炭素数3〜30、好ましくは炭素数8〜24、更に好ましくは炭素数8〜18の、酸素原子を含有する直鎖又は分岐状のアルキルアミン、例えば3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミンが挙げられる。

【0015】一般式(1)で示される本発明の化合物は、例えば、以下に示す方法で合成することができる。即ち、 R^1 が低級アルキル基である一般式(1)のジアリールボラン-アルキルアミン錯化合物は、反応経路Iに示す通り式(II)のジアリールボランエタノールアミンエステルと式(III)のアルキルマグネシウムハライド(R^1MgZ)を反応させて得た式(IV)の中間体に式(V)の第1級アミン化合物を反応させて合成することができる。

反応経路II

【0016】

【化5】



【0017】(式中、X、Y、m及びnは前記と同義であり、R¹は低級アルキル基であり、Zは塩素、臭素又はヨウ素である。)

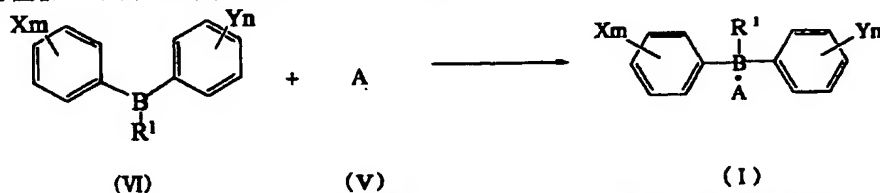
R¹が低級アルコキシ基、ハロゲン又はヒドロキシ基である一般式(I)のジアリールボラン-アミン錯化合物は、反応経路IIに示す通り式(VI)のジアリールボラ

*ン化合物と式(V)の第1級アミン化合物を反応させて製造することができる。

反応経路II

【0018】

【化6】



【0019】(式中、X、Y、m及びnは前記と同義であり、R¹は低級アルコキシ基、ハロゲン又はヒドロキシ基である。)

本発明の化合物は、前記の反応経路I又はIIによって比較的安価に合成でき、安価で優れた付着防止効果を有する有効成分を提供するという目的によりなっている。また、Aで示される第1級アミン化合物のうち、炭素数8~18のn-アルキルアミンは界面活性剤の原料としても使用されており安価に入手でき、より好適に用いることができる。

【0020】本発明の化合物は、通常、防汚剤の有効成分として、適当な溶媒、展着樹脂、溶出調整剤、分散・湿潤剤、増粘・タレ止め剤、レベリング剤、滑剤、界面活性剤等、その他種々の塗料性能改質剤と混合して塗料化し、生物付着を防止したい目的の箇所に対して塗布乾燥して水中で徐々に溶出させることにより生物付着防止効果を発揮する。例えばゴム、ビニールシートといった塗料付着性が悪く、通常の塗装が困難なものについては、これらの製造工程において本発明の化合物を直接配合しても生物の付着防止効果が得られる。また、冷却水を流す金属細管といった塗布も配合も困難な場合には、本発明の化合物をフロアブル剤、乳剤、徐放性タブレット剤形態として冷却水中に添加することにより金属細管内における生物の付着を防止することができる。

【0021】塗料化する場合の溶媒としては、水、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、ベンジルアルコール)、芳香族炭化水素類(例えば、ベンゼン、キシレン、トルエン、ブソイドクメン、ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン、メシレン、ソルベントナフサ)、ハロゲン化炭化水素類(例えば、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、クロロエチレン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン)、エーテル類(例えば、エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン)、ケトン類(例えば、アセトン、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロヘキサノン)、エステル類(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル)、ニトリル類(例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド)、アルコールエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル)、脂肪族又は脂環族炭化水素類(例えば、ヘキサン、シクロヘキサン)、工業用ガソリン、石油留分などが使用でき、展着樹脂としては、塩化ゴム系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂、塩素化ポリエチレン系樹脂、スチ

レンブタジエン系樹脂、シリコン系樹脂、シリコンゴム系樹脂、ロジン、ロジンエステル樹脂、石油系樹脂及びこれらのエマルジョン樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、本発明の化合物を有効に塗布、保持そして水中に溶出させることができるものであればよい。またそのために適当な溶出調整剤、可塑剤をはじめとする塗料性能改質剤あるいは美観のための顔料を選択使用することができる。

【0022】本発明の化合物は、水温、流速といった水中環境の違いや付着生物の出現量の違いに応じて、その1種以上を水中付着生物防汚剤あるいは生物付着を防止する目的物材料に任意の割合で配合することができるが、その総配合量は漁網用防汚剤の場合、使用海域に応じて防汚剤の全重量に対して2〜30重量%配合するのが好ましい。1重量%以下では生物付着防止効果が十分でなく、30重量%を超えると塗膜から必要以上の無駄な溶出があり経済性が悪くなる。船底用防汚剤では期待する持続期間に応じて防汚剤の全重量に対して2〜70重量%配合するのが好ましい。1重量%以下では生物付着防止効果が十分でなく、70重量%を超えると水中で長期間安定な塗膜が得られなくなる。付着防止目的物に直接配合する場合の配合量はその材料により異なるが、その物性を損なわない最大量を配合することが持続性の点で好ましい。

【0023】また、本発明の化合物は、防汚剤有効成分として単独で用いてもよいが、既知の防汚剤有効成分の1種以上と併用することもできる。これらの既知の防汚剤有効成分としては、例えば亜酸化銅、ロタン化銅、水酸化銅、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、銀ゼオライト、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ビス(ジメチルジチオカルバミン酸)エチレンビス(ジチオカルバミン酸)二亜鉛、ビス(ジメチルジチオカルバミン酸)エチレンビス(ジチオカルバミン酸)二銅、2-ビリジンチオール-1-オキシド銅塩、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ビリジン、トリフェニルボランビリジン、トリフェニルボラン-アルキルアミン錯化合物、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、2-メチルチオ-1-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、N-(3,4-ジクロロフェニル)-N',N'-ジメチル尿素、テトラエチルチウラムジスルフィド、N-ジクロロフルオロメチルチオ-N',N'-ジメチル-N-フェニルスルファミド、2,3-ジクロロ-N-(2',6'-ジエチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2'-エチル-6'-メチルフェニル)マレイミド、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3(2H)イソチアゾン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、N-(2,4,6-トリクロロフェニル)マレイミドなどが挙げられる。

【0024】本発明の化合物を含有する水中付着生物防汚剤は、アオサ、アオノリ、フサノリ、イギス、ユレモ、ホシミドロ等の水中付着植物類、ヒドラ、イガイ、フジツボ、フサコケムシ、カサネカンザシ、ホヤ等の水中付着動物類等に対して、優れた付着防止又は抑制の防汚効果を発揮する。

【0025】

【実施例】以下、実施例及び試験例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1) ジフェニルメチルボラン-n-オクタデシルアミン錯化合物の合成

攪拌機、温度計、冷却管及び滴下ロートを備えた300mlの四つ口フラスコにジフェニルボランエタノールアミンエステル(東京化成工業株式会社製)6.3g(28.0mmol)及び無水テトラヒドロフラン110mlを加え、12〜16℃で攪拌しながらメチルマグネシウムブロミドの35%ジエチルエーテル溶液(東京化成工業株式会社製)29.1g(85.4mmol)を滴下し、更に3時間攪拌した。次に、n-オクタデシルアミン(別名:ステアリルアミン、東京化成工業株式会社製)11.3g(42.0mmol)を無水テトラヒドロフラン120mlに溶解し、これを16℃で滴下し、更に室温で4時間攪拌した。析出した結晶をろ過後、テトラヒドロフラン及び水で洗浄し、融点が60.6℃の白色結晶性粉末8.8gを得た。収率70%。スペクトルデータを図1(¹H-NMR: δ ppm, CDCl₃)及び図2(IR: KBr法)に示す。

【0026】(実施例2) ジフェニルメチルボラン-n-テトラデシルアミン錯化合物の合成

攪拌機、温度計、冷却管及び滴下ロートを備えた300mlの四つ口フラスコにジフェニルボランエタノールアミンエステル(東京化成工業株式会社製)6.3g(28.0mmol)及び無水テトラヒドロフラン54.8mlを加え、12〜16℃で攪拌しながらメチルマグネシウムブロミドの35%ジエチルエーテル溶液(東京化成工業株式会社製)29.1g(85.4mmol)を滴下し、更に3時間攪拌した。次に、n-テトラデシルアミン(東京化成工業株式会社製)9.0g(42.2mmol)を無水テトラヒドロフラン50mlに溶解し、これを12℃で滴下し、更に室温で4時間攪拌した。析出した結晶をろ過後、テトラヒドロフラン及び水で洗浄し、融点が46.7℃の白色結晶性粉末6.9gを得た。収率63%。スペクトルデータを図3(¹H-NMR: δ ppm, CDCl₃)及び図4(IR: KBr法)に示す。同様の方法により以下の試験例1の表1に示す化合物を得た。スペクトルデータを図5〜10に示す。

【0027】(試験例1) 以下の表1に示す本発明の化合物又は既存の防汚剤有効成分(比較化合物)を配合す

る漁網用防汚塗料を表2に示す処方例1～11及び比較
処方例1～5に従って作成し、タテ×ヨコ：50cm×
25cmのポリエチレン400D24本10節からなる
試験用漁網に網重量1gあたり0.4gを塗布した。こ
れらを3日間風乾し、三重県尾鷲湾養殖海域海面下1.
5mに平成11年1月から6ヶ月間浸漬した。

【0028】なお、漁網用防汚塗料の場合、防汚剤の形
態が水中への溶出速度に影響を及ぼす。即ち、常温で液
体である化合物は化合物自体が可塑剤の役目を果たすた
め、同一処方で漁網用防汚塗料を作成し漁網に処理した*10

* 場合、乾燥後の塗料被膜は常温で固形である化合物に比
べ柔らかくなり、同一海域に浸漬した場合、水中への溶
出が速くなり短期間に効力を失う。常温で半固形である
化合物はその中間の持続性を示す傾向にある。従って、
以下に示す処方では溶出速度が一定となるよう化合物の
種類により可塑剤であるポリブテンの配合量を変化させ
てある。

【0029】

【表1】

| 化 合 物 | | | 外 観 (25℃) | 融点 (℃) |
|---------------------------------|--------|-------------------------------------|--------------|-----------|
| 本 発 明 の 化 合 物 | 化合物1 | ジフェニルメタン-ラン-2-オクタデシルアミン | 白色粉末 | 60.6 |
| | 化合物2 | ジフェニルメタン-ラン-2-テトラデシルアミン | 白色粉末 | 46.7 |
| | 化合物3 | ジフェニルメタン-ラン-2-オクタデシルアミン | 微褐色透明液体 | |
| | 化合物4 | ジフェニルメタン-ラン-2-デカデシルアミン | 微褐色溶解物 | 31.6 |
| | 化合物5 | ジフェニルメタン-ラン-2-ヘキサデシルアミン | 白色粉末 | 55.1 |
| | 化合物6 | ジフェニルメタン-ラン-3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン | 微褐色透明液体 | |
| | 化合物7 | ジフェニルメタン-ラン-3-(ジ-n-ブチルアミノ)プロピルアミン | 白色粉末 | 51.8 |
| | 化合物8 | ジフェニルメタン-ラン-2-オクタデシルアミン | 白色粉末 | 61.2 |
| | 化合物9 | ジフェニルメタン-2-エチルヘキシルアミン | 微褐色透明液体 | |
| 比 較 化 合 物 | 比較化合物1 | 2-ヒンジンチオール-1-チオール亜鉛塩 | 白色粉末 | |
| | 比較化合物2 | 4,5-ジクロロ-2-n-オクタド(2H)イミダゾロン | 白色粉末 | |
| | 比較化合物3 | トリフェニルメタン-ヒンジン | 白色粉末 | |
| | 比較化合物4 | トリフェニルメタン-オクタデシルアミン | 白色粉末 | |
| | 比較化合物5 | テトラエチルウラムジスルファイト | 微黄色粉末 | |

【0030】

【表2】

| | 処方例 | | | | | | | | | | | 比較処方例 | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 化合物 1 | 5 | | | | | | | | | 5 | | | | | | |
| 化合物 2 | | 5 | | | | | | | | | | | | | | |
| 化合物 3 | | | 5 | | | | | | | | | | | | | |
| 化合物 4 | | | | 5 | | | | | | | 5 | | | | | |
| 化合物 5 | | | | | 5 | | | | | | | | | | | |
| 化合物 6 | | | | | | 5 | | | | | | | | | | |
| 化合物 7 | | | | | | | 5 | | | | | | | | | |
| 化合物 8 | | | | | | | | 5 | | | | | | | | |
| 化合物 9 | | | | | | | | | 5 | | | | | | | |
| 比較化合物 1 | | | | | | | | | | | | 5 | | | | |
| 比較化合物 2 | | | | | | | | | | | | | 5 | | | |
| 比較化合物 3 | | | | | | | | | | | | | | 5 | | |
| 比較化合物 4 | | | | | | | | | | 2 | | | | | 5 | |
| 比較化合物 5 | | | | | | | | | | | 5 | | | | | 5 |
| アクリル樹脂 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 22 | 24 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| ポリブテン | 4 | 3 | | | 4 | | 4 | 4 | | 4 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| アマイドワックス | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| シリコンオイル | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| キシレン | 68 | 69 | 72 | 70 | 68 | 72 | 68 | 68 | 72 | 64 | 60 | 68 | 68 | 68 | 68 | 68 |
| 計 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

アクリル樹脂：日立化成工業株式会社製（50%キシレン溶液）

ポリブテン：日本石油株式会社製

アマイドワックス：楠本化成株式会社製

シリコンオイル：東レ・ダウコーニング株式会社製

【0031】処方例1～11及び比較処方例1～5の漁網用塗料の効果について1ヶ月ごとに以下の評価基準に従って観察評価し、結果を表3に示した。

(評価基準)

◎：生物の付着が全く見られない。

*○：わずかに生物の付着があるが実用上問題ない。

△：生物の付着が多く実用上支障が発生する。

×：生物の付着が著しく実用に耐えない。

30 【0032】

* 【表3】

| | 1ヶ月 | 2ヶ月 | 3ヶ月 | 4ヶ月 | 5ヶ月 | 6ヶ月 |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 処方例1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 処方例2 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 処方例3 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | △ |
| 処方例4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 処方例5 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 処方例6 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 処方例7 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | △ |
| 処方例8 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | △ |
| 処方例9 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ | △ |
| 処方例10 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 処方例11 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 比較処方例1 | ◎ | △ | × | × | × | × |
| 比較処方例2 | ○ | △ | △ | × | × | × |
| 比較処方例3 | ◎ | ◎ | ○ | △ | × | × |
| 比較処方例4 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | × | × |
| 比較処方例5 | ○ | × | × | × | × | × |

【0033】(試験例2)以下の表4に示す本発明の化合物又は既存の防汚剤有効成分(比較化合物)を配合する船底用防汚塗料を表5に示す処方例13～21及び比

較処方例6～16に従って作成したタテ×ヨコ：10cm×10cmのFRP板に1cm²あたり40mg塗布した。これらを24時間風乾し、試験例1と同じ海域海面

下1. 5mに平成10年8月から18ヶ月間浸漬した。 *【表4】

【 0 0 3 4 】

*

| 化 合 物 | | | 外 観 (25℃) | 融点 (℃) |
|---------|---------|---|--------------|-----------|
| 本発明の化合物 | 化合物 1 | ジフェニルメチル 4- <i>n</i> -オクチル シルミン | 白色粉末 | 60.6 |
| | 化合物 2 | ジフェニルメチル 4- <i>n</i> -トリデシル シルミン | 白色粉末 | 46.7 |
| | 化合物 7 | ジフェニルメチル 4- <i>n</i> -3-(ジ- <i>n</i> -ブチルアミル)プロピル シルミン | 白色粉末 | 51.8 |
| | 化合物 8 | ジフェニルメチル 4- <i>n</i> -オクチル シルミン | 白色粉末 | 61.2 |
| 比較化合物 | 比較化合物 1 | 2- <i>n</i> -リジンチオール-1-オキソ 亜鉛塩 | 白色粉末 | |
| | 比較化合物 2 | 4,5-ジクロロ-2- <i>n</i> -オクチル (2R) イソアリル 2- <i>n</i> -リジンチオール-1-オキソ 銅塩 | 白色粉末 | |
| | 比較化合物 3 | トリフェニルメチル 4- <i>n</i> - <i>n</i> -リジンチオール-1-オキソ 銅塩 | 白色粉末 | |
| | 比較化合物 6 | 2- <i>n</i> -リジンチオール-1-オキソ 銅塩 | 淡緑色粉末 | |
| | 比較化合物 7 | エチレンビス(ジチオカルバミン酸)亜鉛塩 | 白色粉末 | |
| | 比較化合物 8 | N-ジクロロアセチル-L-リジン-N',N'-ジメチル-N-フェニルアラニン | 白色粉末 | |
| 比較化合物 9 | 亜酸化銅 | 赤褐色粉末 | | |

[0 0 3 5]

※ ※【表5】

[illegible][illegible]

【0036】処方例13～21及び比較処方例8～16

の船底用塗料の効果について2ヶ月ごとに以下の評価基準に従って観察評価し、結果を表6に示した。

(評價基準)

0 : 生物の付着が全く見られない。

1:スライムの付着のみ。

2:生物の付着面積が1/4以下。

3: 生物の付着面積が $1/2$ 以下。

4: 生物の付着面積が $1/2$ を超える。

5: 生物が全面に著しく繁殖。

【0037】

【表6】

| | 2ヶ月 | 4ヶ月 | 6ヶ月 | 8ヶ月 | 10ヶ月 | 12ヶ月 | 14ヶ月 | 16ヶ月 | 18ヶ月 |
|---------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| 処方例13 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 処方例14 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 処方例15 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 処方例16 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 処方例17 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| 処方例18 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 処方例19 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 処方例20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 処方例21 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 比較処方例6 | 0 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 比較処方例7 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| 比較処方例8 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 5 | 5 |
| 比較処方例9 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 比較処方例10 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 5 |
| 比較処方例11 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| 比較処方例12 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 比較処方例13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 比較処方例14 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 比較処方例15 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| 比較処方例16 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 |

【0038】

【発明の効果】本発明の化合物は安全で長期間に渡って非常に優れた付着生物防除効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】ジフェニルメチルボラン-n-オクタデシルアミン錯化合物の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

【図2】ジフェニルメチルボラン-n-オクタデシルアミン錯化合物のIRスペクトルを示す図である。

【図3】ジフェニルメチルボラン-n-テトラデシルアミン錯化合物の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

【図4】ジフェニルメチルボラン-n-テトラデシルアミン錯化合物のIRスペクトルを示す図である。

【図5】ジフェニルメチルボラン-n-ヘキサデシルアミン錯化合物の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

る。

【図6】ジフェニルメチルボラン-n-ヘキサデシルアミン錯化合物のIRスペクトルを示す図である。

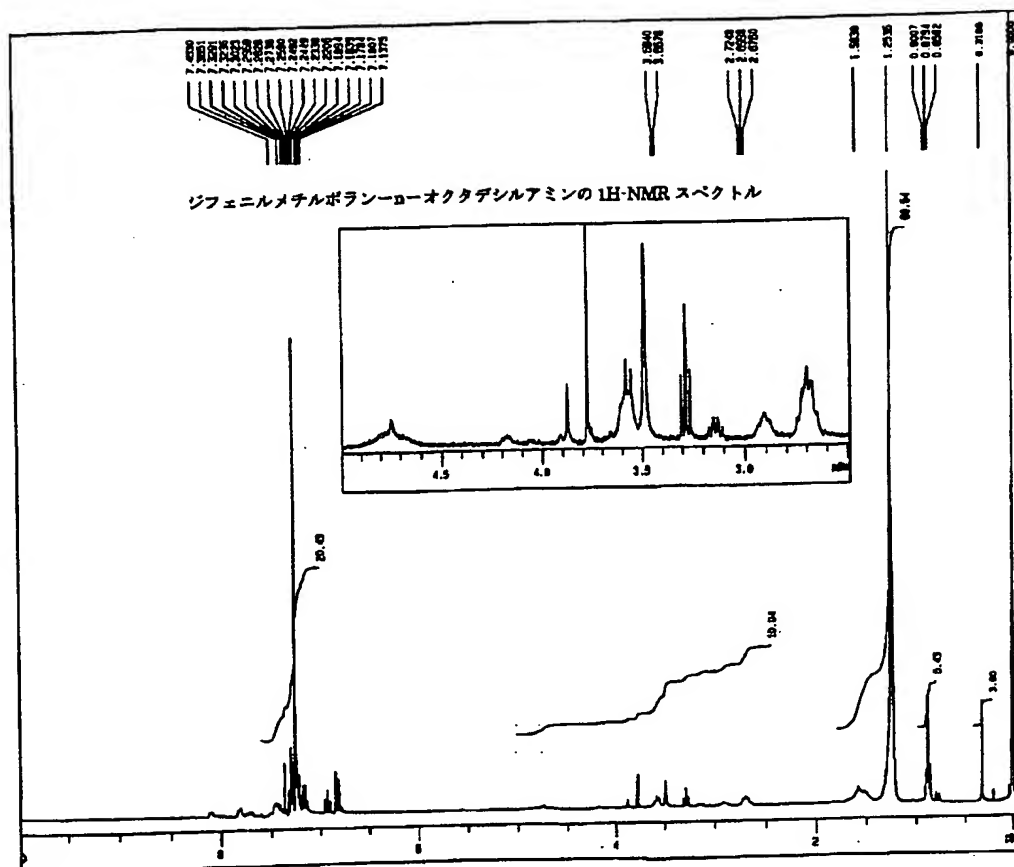
20 【図7】ジフェニルメチルボラン-3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン錯化合物の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

【図8】ジフェニルメチルボラン-3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン錯化合物のIRスペクトルを示す図である。

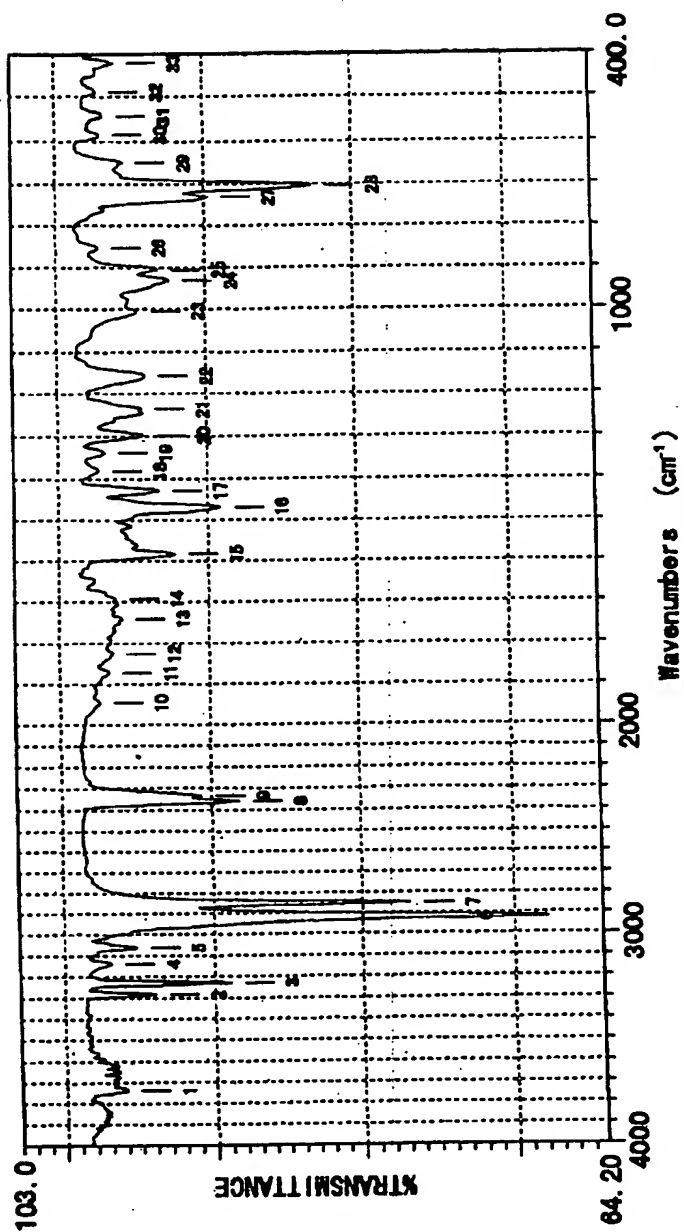
【図9】ジフェニルメチルボラン-3-(ジ-n-ブチルアミノ)プロピルアミン錯化合物の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

30 【図10】ジフェニルメチルボラン-3-(ジ-n-ブチルアミノ)プロピルアミン錯化合物のIRスペクトルを示す図である。

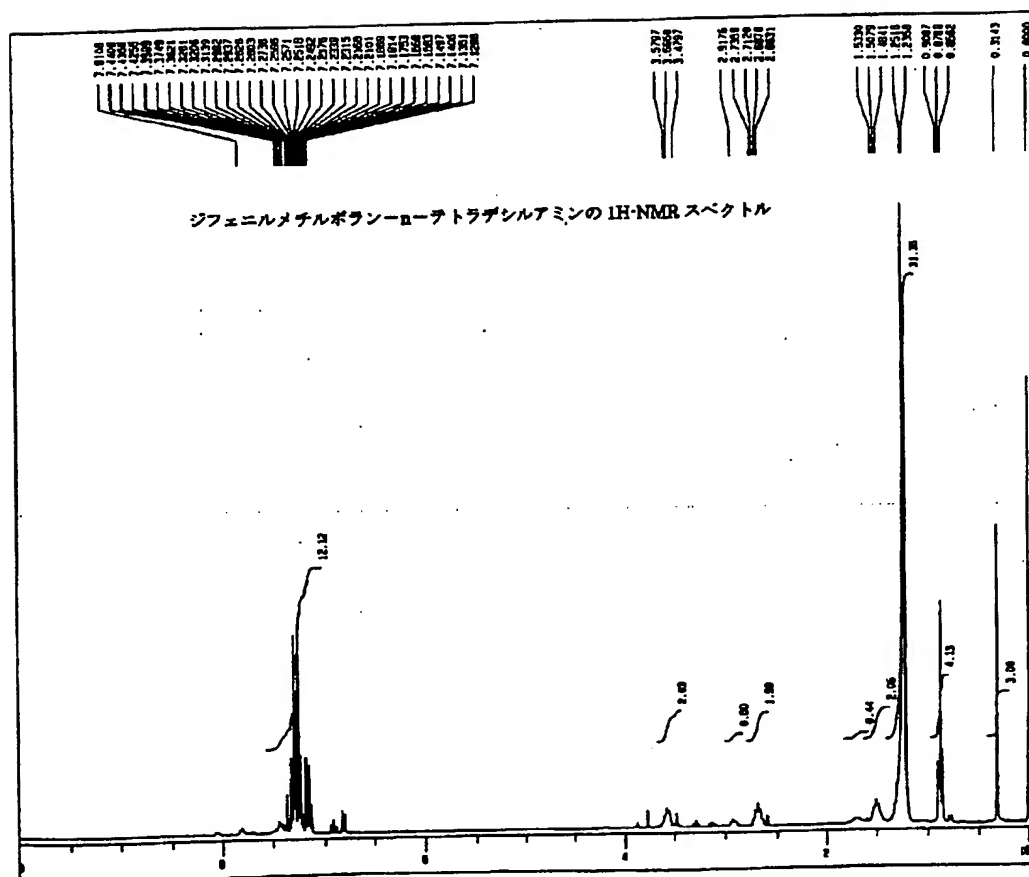
【图 1】



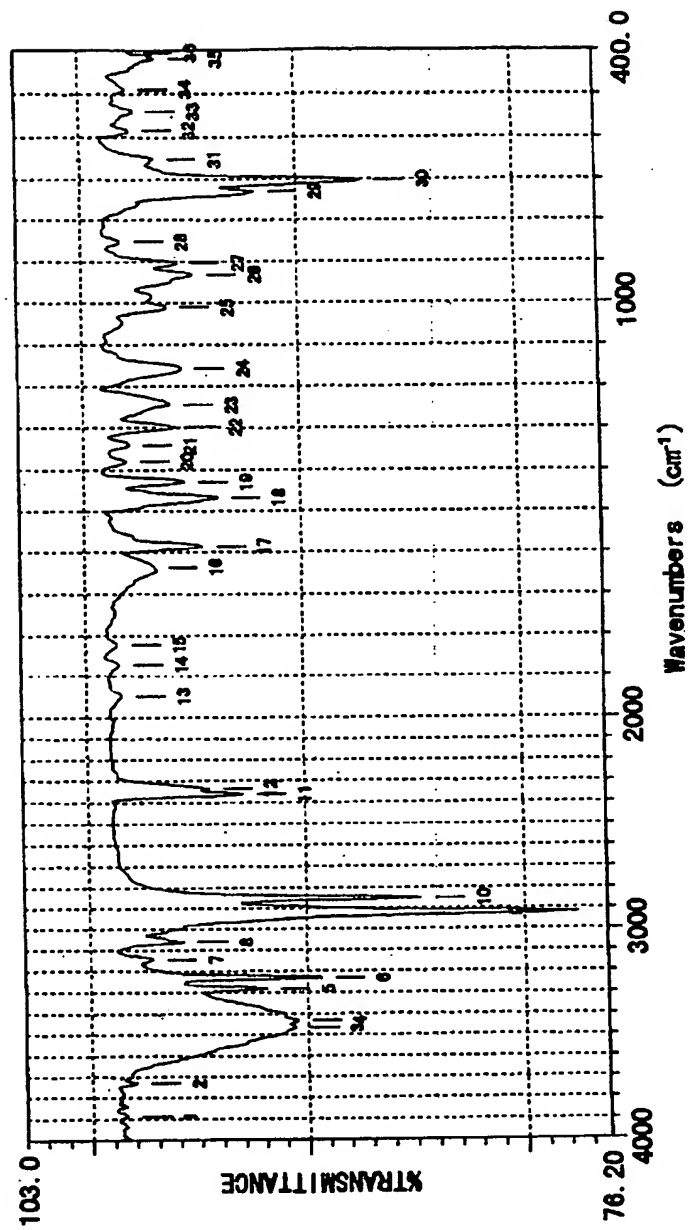
【図2】



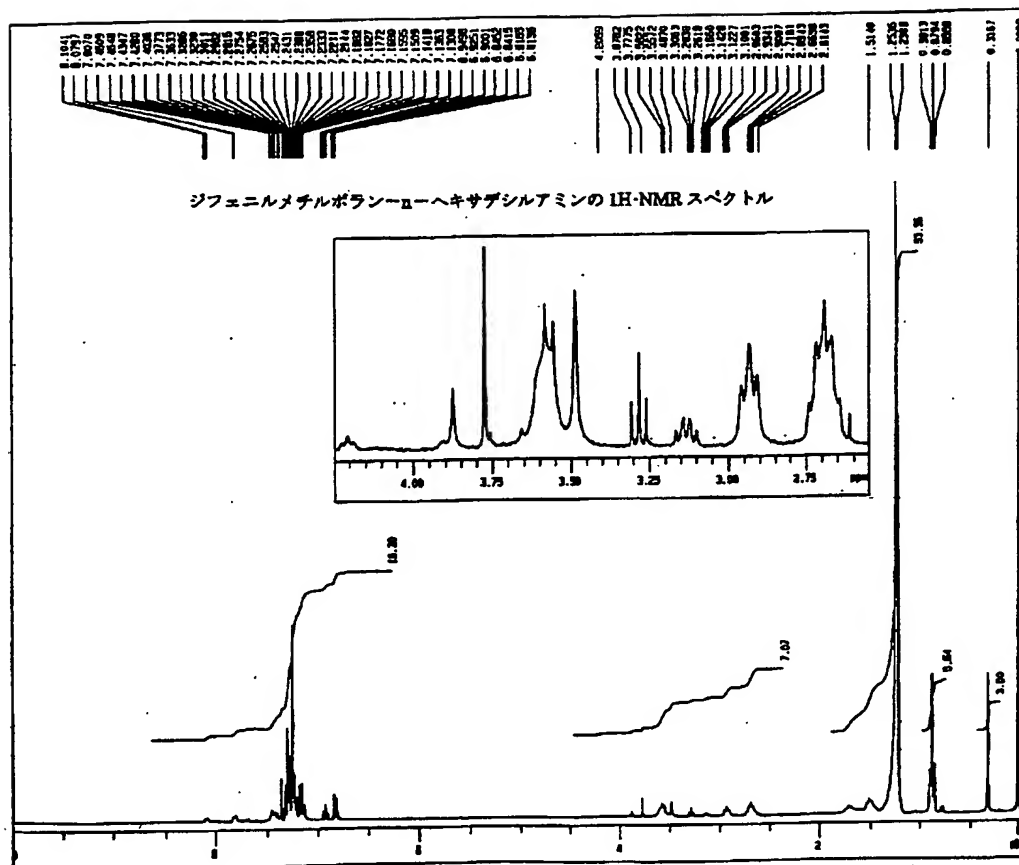
〔図3〕



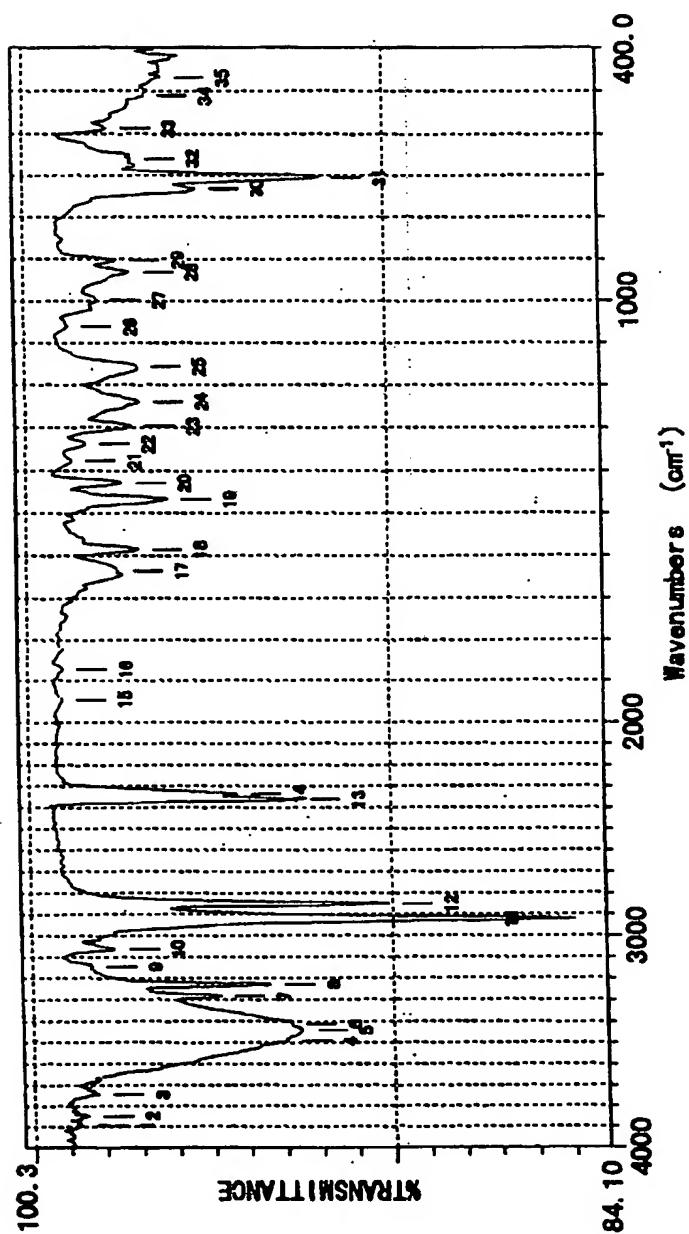
〔図4〕



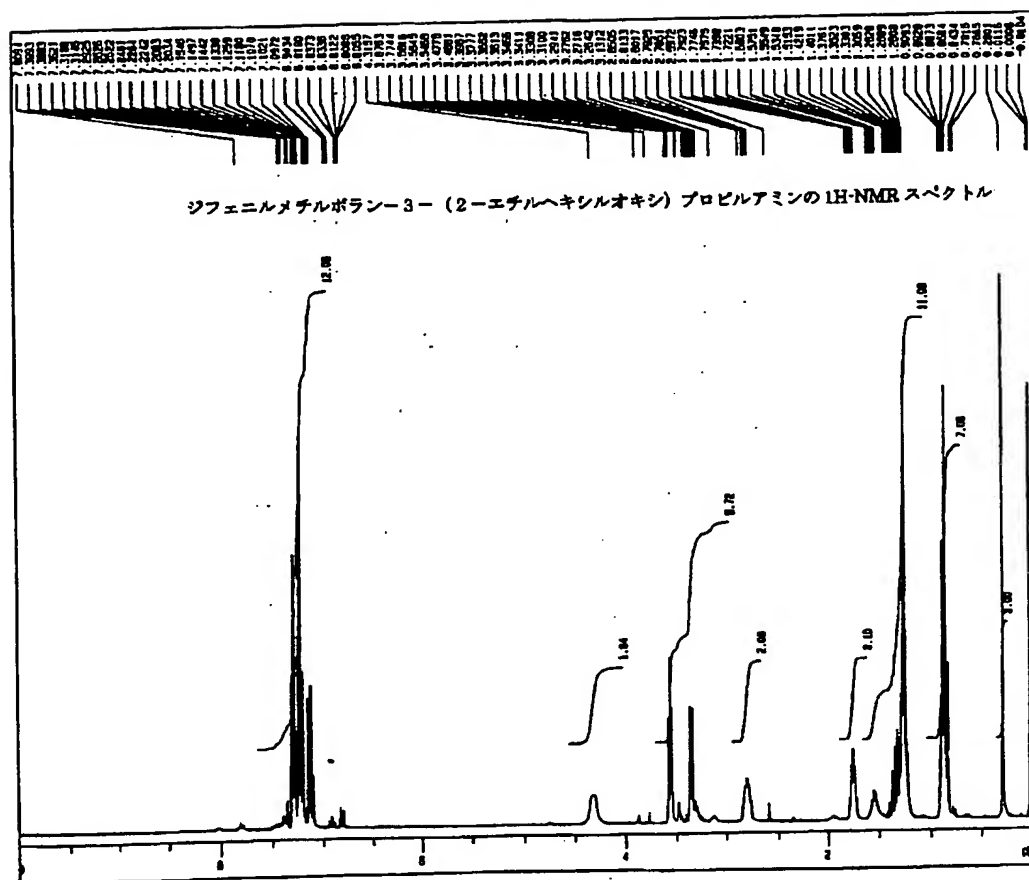
【図5】



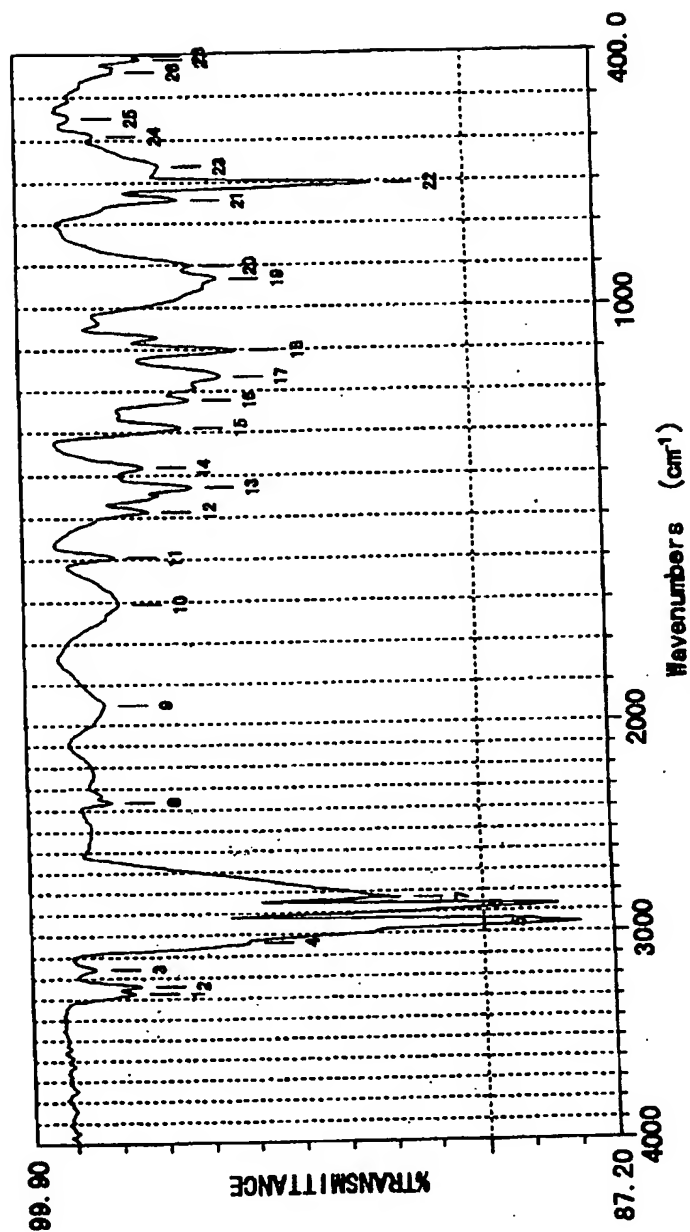
【図6】



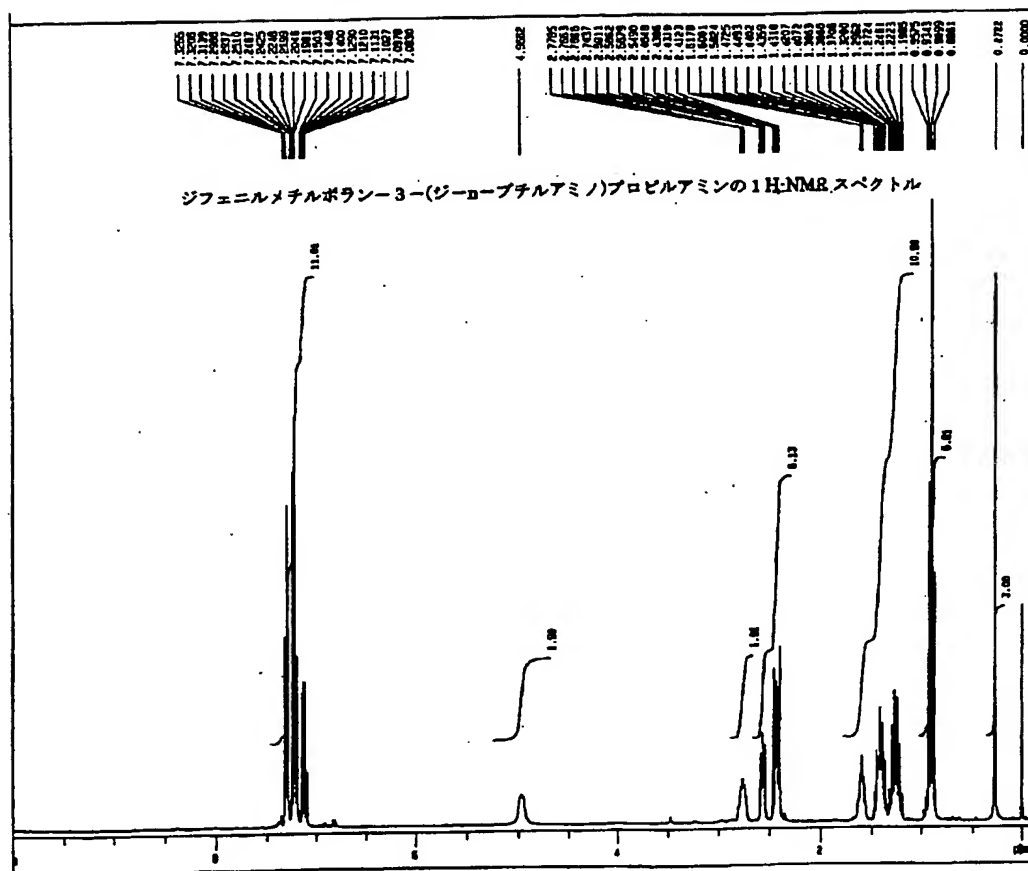
【図7】



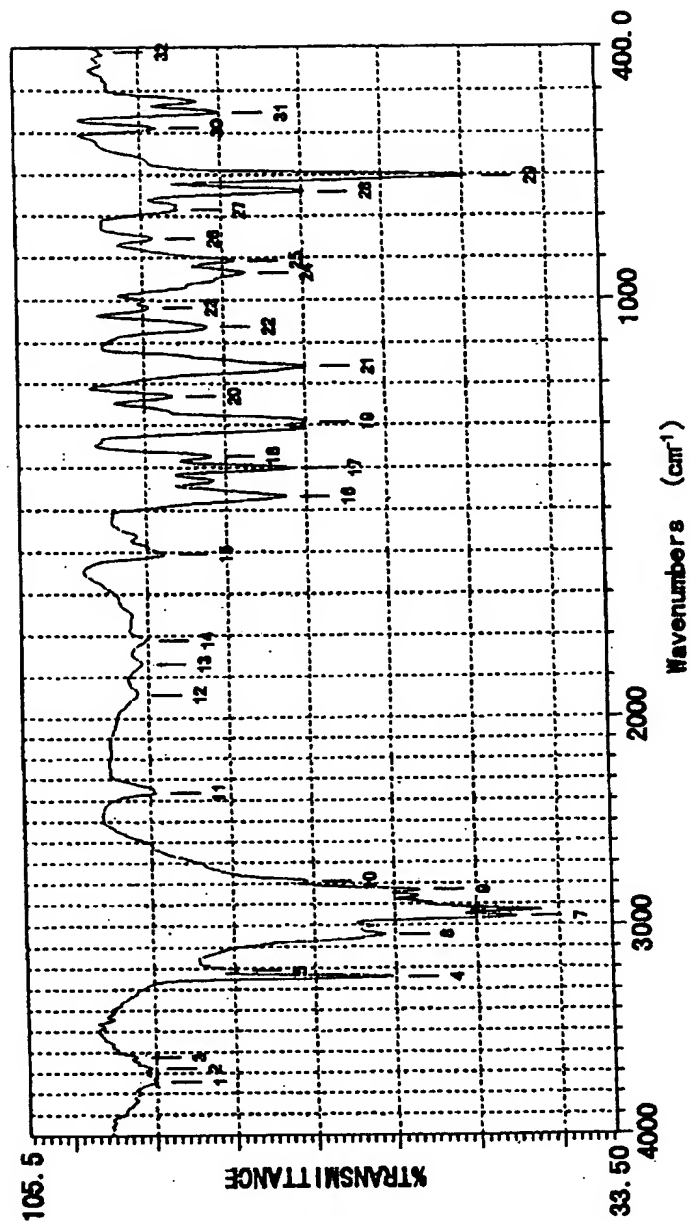
【図8】



【図9】



【図10】

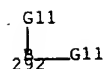
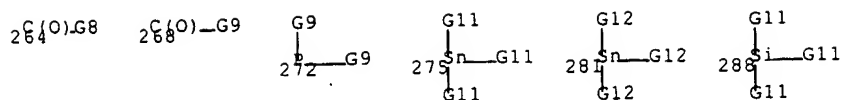


フロントページの続き

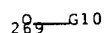
(72)発明者 秋山 和人
静岡県磐田郡福田町塩新田浜野 328 ケ
イ・アイ化成株式会社内

(72)発明者 磯貝 勝久
静岡県磐田郡福田町塩新田浜野 328 ケ
イ・アイ化成株式会社内

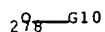
F ターム(参考) 4H011 AD01 BA01 BB04 BB16 BC03
BC18 BC19 BC20 DA17 DD01
DF03 DH02 DH07 DH15
4H048 AA01 AA03 AB05 AC24 AC90
BA06 VA75 VB10
4J038 BA231 CA131 CB031 CB081
CB171 CC041 CD021 CG001
CR011 DA031 DB001 DD121
DD231 DL031 JC37 KA06
NA05 PB05 PB07 PC02



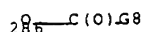
G8 = H / alkyl<(1-)> (SO (1-) aryl<(6-)>) /
 aryl<(6-)> (SO alkyl<(1-)>)
 G9 = OH / 269



G10 = alkyl<(1-)> (SO (1-) aryl<(6-)>) /
 aryl<(6-)> (SO alkyl<(1-)>)
 G11 = H / alkyl<(1-)> (SO (1-) aryl<(6-)>) /
 aryl<(6-)> (SO alkyl<(1-)>) / OH / 278



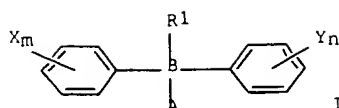
G12 = H / alkyl<(1-)> (SO (1-) aryl<(6-)>) /
 aryl<(6-)> (SO alkyl<(1-)>) / 286



MPL: claim 1
 NTE: additional ring formation also claimed

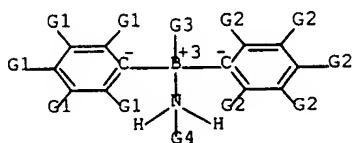
L35 ANSWER 46 OF 61 MARPAT COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 AN 136:37767 MARPAT Full-text
 TI Preparation of diarylborane-primary amine complexes and their use as
 nontoxic marine antifouling agents
 IN Sano, Yoshinori; Yamano, Tadashige; Akiyama, Kazuto; Isogai, Katsuhisa
 PA K. I. Kasei K. K., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 20 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|----------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | JP 2001342192 | A2 | 20011211 | JP 2000-164910 | 20000601 |
| PRAI | JP 2000-164910 | | 20000601 | | |
| GI | | | | | |

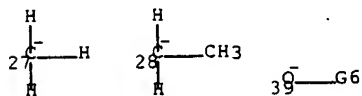


AB Title complexes I [X, Y = halo, (un)substituted lower alkyl(oxy); m, n = 0-3; R1 = lower alkyl(oxy), halo, OH; A = primary amine residue] are prepared. Thus, diphenylborinic acid ethanolamine ester complex was treated with MeMgBr at 12-16° for 3 h and then further treated with stearylamine at room temperature for 4 h to give 70% Ph2BMe-H2N(CH2)17Me complex. A fish net coated with the above complex, dried, and then left in the sea for 6 mo was shown to have almost no adhesion of marine organisms.

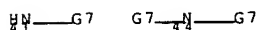
MSTR 1



- G1 = (2-5) H / F / Cl / Br / I /
alkyl<(1-8)> (SO (1-) G5) / cycloalkyl<(3-8)> (SO (1-) G5) /
alkoxy<(1-8)> (SO (1-) G5) / cycloalkyloxy<(3-8)>
(SO (1-) G5)
- G2 = (2-5) H / F / Cl / Br / I /
alkyl<(1-8)> (SO (1-) G5) / cycloalkyl<(3-8)> (SO (1-) G5) /
alkoxy<(1-8)> (SO (1-) G5) / cycloalkyloxy<(3-8)>
(SO (1-) G5)
- G3 = alkyl<EC (1-8) C, CH (1) -> (SO (1-) G5) /
cycloalkyl<EC (3-8) C, CH (1) -> (SO (1-) G5) / 39 /
fluoride / chloride / bromide / iodide / hydroxide / (SC 27 /
28)



- G4 = R / (SC alkyl<(8-24)> / octadecyl)
- G5 = R / (EX F / Cl / Br / I / alkoxy<(1-8)> /
cycloalkyloxy<(3-8)> / OH / NH2 / 41 / 44 /
alkoxycarbonyl<(1-6)> / aryl (SO) /
alkoxy (SR (1-) aryl (SO)) / arylthio / Hy / pyridyl /
furyl)



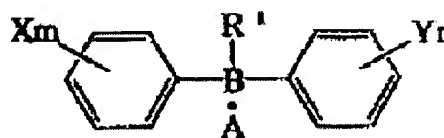
- G6 = alkyl<(1-8)> (SO (1-) G5) /
cycloalkyl<(3-8)> (SO (1-) G5)
- G7 = alkyl<(1-8)> / cycloalkyl<(3-8)> (SO)
- MPL: claim 1

DIARYLBORANE-PRIMARY AMINE COMPLEX COMPOUND AND FOULING ORGANISM ANTIFOULING AGENT

Patent number: JP2001342192
Publication date: 2001-12-11
Inventor: SANO YOSHINORI; YAMANO TADASHIGE; AKIYAMA KAZUTO; ISOGAI KATSUHISA
Applicant: K I CHEMICAL INDUSTRY CO LTD
Classification:
- international: C07F5/02; A01N55/08; C09D5/16; C09D7/12; C09D201/00
- european:
Application number: JP20000164910 20000601
Priority number(s): JP20000164910 20000601

Abstract of JP2001342192

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both a fouling organism antifouling agent exhibiting the same excellent effect on prevention of adhesion of aquatic life as that of an organotin compound and having a slight fear of environmental pollution and its active ingredient. **SOLUTION:** This diarylborane-amine complex compound is represented by general formula (X and Y are each independently a halogen, a substituted or nonsubstituted lower alkyl group or a substituted or nonsubstituted lower alkoxy group; m and n are each independently an integer of 0, 1, 2 or 3; when X and/or Y exists in plural number, Xs and/or Ys are mutually the same or different; R¹ is a lower alkyl, a lower alkoxy, a halogen or a hydroxyl group; A is a primary amine residue). This fouling organism antifouling agent contains the diarylborane-amine complex compound.



(I)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide